

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-119867

(43)Date of publication of application : 01.06.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/50

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/06

H01M 4/08

(21)Application number : 60-260035

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1985

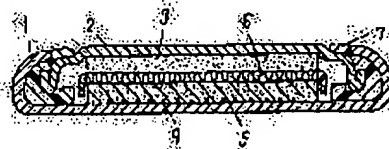
(72)Inventor : EDA NOBUO
FUJII TAKAFUMI
KOSHINA HIDE
MORITA TERUYOSHI

(54) MANUFACTURE OF ACTIVE MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODE OF BATTERY WITH ORGANIC ELECTROLYTIC SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the properties of discharge at a low and a high rates and preservation at a high temperature, by immersing a positive electrode active material in an aqueous solution of vanadium pentoxide, then drying the material, and heating it to make a thin film layer of the vanadium pentoxide on the surface of the material.

CONSTITUTION: An active material for a positive electrode 5 is immersed in an aqueous solution of vanadium pentoxide and stirred therein. The active material is then dried by evaporating moisture therefrom and thereafter subjected to heat treatment so that an electroconductive thin film layer of the vanadium pentoxide is made on the surface of the active material. As a result, an electroconductive substance does not need to be added, no gas is produced even at the potential around 1V in discharge, and dissolution and the decrease in capacity do not occur. The properties of discharge at a low and a high rates and preservation at a high temperature are thus improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-119867

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)6月1日
H 01 M 4/50 2117-5H
4/02 C-8424-5H
4/04 A-7239-5H
4/06 K-7239-5H
4/08 K-7239-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 有機電解液電池用正極活物質の製造法

⑯ 特 願 昭60-260035

⑰ 出 願 昭60(1985)11月20日

⑱ 発 明 者 江 田 信 夫 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 藤 井 隆 文 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 越 名 秀 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 守 田 彰 克 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

有機電解液電池用正極活物質の製造法

2、特許請求の範囲

軽金属を活物質とした負極と、正極と、有機電解液とからなる電池の正極活物質の製造法であって、正極活物質を五酸化バナジウムの水溶液中に浸漬し、乾燥ののち熱処理することにより正極活物質の表面に五酸化バナジウムの薄膜層をもうけることを特徴とする有機電解液電池用正極活物質の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、有機電解液電池の正極活物質の表面処理に関するものである。

従来の技術

従来、この種の有機電解液電池は、高エネルギー密度や高信頼性を有するため民生用電子機器の電源として広く用いられている。最近では、これらの長を生かし、しかも、二次電池化する試み

も盛んである。しかし、ここで問題となるのは導電材であり、通常のカーボンを用いると、過放電過程の電圧が1V付近で電解液中の有機溶媒が分解し、ガスが発生する。

発明が解決しようとする問題点

上記のガス発生現象は、正極の電子導電性を保つために添加するカーボンの層状格子中にリチウムイオンが1Vの電位付近で挿入していくことに関係し、このときリチウムイオンを挿入されたカーボン自身が、逆に触媒となって電解液を分解させるためにおこるものと言われており、現実に電池で認められるものである。

リチウム電池の活物質となるものは、必ずしも導電性の高いものばかりではないために、放電中又は充放電中に内部抵抗による分極(電圧損失)を避ける目的で、上記のカーボンを混合しているわけである。このカーボンが放電の条件により、ガス発生をひきおこす。この現象を回避するために一次電池では通常は負極容量律速にしている。しかし、二次電池の場合は負極のリチウムの可逆

性に問題があるため通常正極容量律速の構成となっている。また、カーボンの代りになる導電材として、一般に金属粉末を用いる考え方もあるが、例えば金粉末やチタニウム粉末以外は正極活性物質の電位が高いために、正極中から溶出してしまつて、使用不能になったり、コスト面から使用できにくい条件にある。

その他には、導電性の金属酸化物、例えば酸化レニウムなどを導電材として用いる考えがある。この場合、確かにガス発生などは生じないが、添加量の問題や添加量が増加するにつれて正極の容量が減少していく問題あるいはコストの問題があり、実用的には無理がある。二次電池の場合は正極の導電助材が問題となっている。

本発明は、上記のような従来の問題点を解決するために五酸化バナジウムにより正極活性物質表面を被覆することも目的とするものである。

問題点を解決するための手段

この問題点を解決するため本発明は、五酸化バナジウム(V_2O_5)の水溶液中に正極活性物質を浸漬

(攪拌)し、乾燥して水分を蒸発させたのち、熱処理することで正極活性物質の表面に V_2O_5 の導電性薄膜を形成させるものである。

作用

この構成によれば、活性物質の表面が導電性の薄膜で被覆されているので、導電材の添加が不要で放電時に1V付近の電位でもガス発生することがなく、しかも、溶解や容量減少などの問題もなくなる。上記の V_2O_5 の薄膜を正極活性物質表面上に形成させておくと、放電に伴って V_2O_5 の結晶格子内にリチウムイオンが挿入されるが、このリチウムイオンが挿入された V_2O_5 は、電子エネルギーのバンド構造から更に高い導電性をもつようになり、通常の導電材の代りをつとめるものである。従つてより好ましくは、電池を少し放電しておくといふ。

実施例

以下本発明の実施例を図面とともに説明する。

図はリチウム-二酸化マンガン系の扁平形有機電解液電池を示す。図中1は、厚さ0.25mmの耐

有機電解液性ステンレス鋼製ケース、2は同じ材質からなる封口板、3は容量9.9mAhのリチウムシート、4はケースの内面にスポット溶接したチタンのエキスパンデッドメタルからなる集電体、5は二酸化マンガン正極で、外径14.6mm、厚み0.60mmの寸法をもつ。6はポリプロピレン製不織布のセパレータで、1モル/lの過塩素酸リチウム濃度を有する炭酸プロピレンとジメトキシエタンの等体積混合溶液の所定量を注液している。7はポリプロピレン製のガスクケットである。

5の正極は、70℃の純水500ccに V_2O_5 1.8g(0.01モル)を溶解させたのち、電解二酸化マンガン86.9g(1モル)を加え、この温度で1時間攪拌し、80℃の熱風下で10時間乾燥する。こののち空气中にて300℃で4時間熱処理したものの100重量部にフッ素樹脂結着剤10重量部を加えて混合する。この0.36g(0.2mAh)を上記の寸法に成型する。この成型体を250℃・5mmHgの減圧下で3時間乾燥して電池組立てに供した。これを電池Aとする。比較のために、同じ

く電解二酸化マンガンを300℃で4時間熱処理したものの100重量部にそれぞれアセチレンブラック5重量部、10重量部を加え、次にそれらのおののけに同じくフッ素樹脂結着剤10重量部を加え混合する。それらの0.30g(7.4mAh)と0.24g(5.7mAh)を同じく上記の寸法に成型し、同一条件下で乾燥し、電池組立てに供した。これらを電池B、Cとする。これらの電池の寸法は外径20mm、総高1.6mmである。いずれの電池もこのあと1mAh放電し放置した。

これらA~Cの電池を20℃、1mAおよび30mA負荷のもとで0.7Vまで放電したときの放電容量、30mA負荷のときの電池の総高変化および80℃にて30日貯蔵後の電池内部抵抗値を次表に示す。

(以下余白)

特開昭62-119867 (3)

表の結果から明らかなように、正極活物質の表面に V_2O_5 の導電性薄膜をもうけることにより、高率放電も可能でかつ十分な容量が得られ、低率放電においても大きな容量が得られ、また、正極容量律速でも0Vまで放電してもガス発生にともなう電池のふくれは殆んどない。また、この電池を高湿保存しても異常は認められず、性能は保たれる効果を有する。

また、電池Aを3.8Vまで充電したが、容量、電圧変動外形形状などに問題はなかった。

発明の効果

このように正極活物質の表面に V_2O_5 の導電性薄膜をもうけることにより、高、低率放電および高湿貯蔵性ともに良好な性能をもつ有機電解液電池用正極活物質の製造法を提供するものである。

4、図面の簡単な説明

図は本発明の実施例における正極活物質を用いた扁平形電池の縦断面図を示す。

1……ケース、2……封口板、3……負極、5……正極、6……セパレータ、7……ガスケット

| 1 kg負荷での容量 | 30 kg負荷での容量 | 30 kg負荷での電池内部酸化 | 60℃・30日貯蔵後の内部抵抗 |
|---------------|-------------|-----------------|-----------------|
| 電池A 41 mAh | 82 mAh | +0.02 mV | 18 Ω |
| B 32 | 76 | +0.13 | 28 |
| C 40 | 68 | +0.10 | 21 |

